

УДК 539.2.541.61

# ЧАСТОТНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЕКРЕМЕНТА И ОТНОСИТЕЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В. В. КЛЕПКО\*, Б. Б. КОЛУПАЕВ\*\*, Е. В. ЛЕБЕДЕВ\*

\*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

\*\*Ровенский государственный гуманитарный университет

Получено 11.11.2009

Оценены частотные и температурные зависимости декремента и относительного изменения модуля Юнга ПВХ-систем, содержащих высокодисперсные наполнители для различных значений постоянной затухания энергии механических колебаний. Приведены результаты исследования динамических свойств систем в диапазонах частот  $20 \div 500$  Гц и 0,8, 1,8, 2,5 МГц. Даны рекомендации, позволяющие направленно регулировать вязкоупругие свойства композитов на основе аморфных полимеров.

Встановлено частотні й температурні залежності декременту й відносної зміни модуля Юнга ПВХ-систем, які містять високодисперсні наповнювачі, для різних значень сталої згасання енергії механічних коливань. Наведено результати досліджень динамічних властивостей систем в діапазонах частот  $20 \div 500$  Гц і 0,8, 1,8, 2,5 МГц. Дано рекомендації щодо направленого регулювання в'язкопружних властивостей композитів на основі аморфних полімерів.

The paper deals with estimating the frequency and temperature dependences for the decrement and relative change of the Young's modulus of the PVC-systems containing superfine filling compounds for different values of the attenuation constant of energy of mechanic vibrations. The results of the study of systems' dynamic properties in frequency ranges of  $20 \div 500$  Hz and 0.8, 1.8, 2.5 MHz have been presented. The recommendations for controlled regulation of viscoelastic properties of the composites on the basis of amorphous polymeric compounds have been given.

## ВВЕДЕНИЕ

Характерная особенность полимеров и гетерогенных систем на их основе (ГПС) – сильно выраженное проявление вязкоупругих свойств [1], позволившее сделать вывод о том, что для них имеется широкий спектр времен релаксации [2]. Подтверждением этому служит также отсутствие согласования результатов экспериментальных исследований динамических свойств ГПС с классической теорией распространения механических колебаний в высокомолекулярных системах [3]. Оказалось, что аморфные полимеры ведут себя как упругие тела, но одновременно проявляют и некоторые свойства жидкостей [4]. Поэтому первые попытки объяснить вязкоупругие свойства ГПС строились на основании теоретических подходов, характерных для кинетической теории высокоэластичности каучуков [5]. В более поздних моделях макромолекула рассматривается как макроскопическая система [6]. Однако такой многоступенчатый структурный подход требует привлечения не только статистической физики и термодинамики, но и физической кинетики [7]. Это позволяет охарактеризовать структурный элемент полимера кинетическим параметром – подвижностью [8].

Оказалось, что подвижность элементов структуры макромолекулы можно направленно регулировать с помощью внешних полей и ингредиентов [9]. При этом описание зависимости вязкоупругих свойств аморфных полимеров от частоты и температуры проводят, как правило, с помощью модели линейного стандартного вязкоупругого тела [4], разупорядоченного кристалла [2] или кластерного образования [1]. Это позволяет предсказать общий характер релаксационного спектра для сдвиговой деформации полимеров. Однако сравнение предсказанных теорией частотных зависимостей вязкоупругих свойств с экспериментальными данными в случае аморфных полимеров и их ГПС в широком температурном диапазоне весьма затруднено [1]. Причина этого кроется не только в недостаточном количестве работ, в которых изучены вязкоупругие свойства таких материалов в широком частотном диапазоне, но и в несовершенстве используемых модельных подходов.

Дополнительная сложность заключается в том, что процессы перехода структурных элементов в новое квазиравновесное состояние осуществляются за счет различных видов молекулярного

движения [10]. При этом подвижность локального и сегментального типов проявляется в изменении динамических модулей и коэффициента механических потерь в зависимости от частоты и/или температуры. Это позволяет использовать результаты акустических измерений для изучения структуры аморфных полимеров [1]. Наиболее типичным их представителем является поливинилхлорид (ПВХ) [11], макромолекула которого отличается наличием большого количества последовательно соединенных атомов углерода. Для них характерны внутрицепные (за счет валентных химических связей) и межцепные (из-за наличия более слабых физических связей) взаимодействия. При этом внутрицепные связи имеют длину  $l_1 = 1.54 \cdot 10^{-10}$  м, а физические –  $l_2 = (3.0 \div 4.0) \cdot 10^{-10}$  м. По величине энергии диссоциации они также отличаются:  $\mathcal{E}_1 = 100$  ккал/моль и  $\mathcal{E}_2 = 10$  ккал/моль. Кроме того, более половины молекулярной массы мономерного звена ПВХ приходится на атом хлора.

И для ПВХ, и для аморфных полимеров частотные зависимости акустических свойств в широком температурном диапазоне не изучены. Исходя от этого, цель данной работы – исследовать частотные зависимости декремента и относительного изменения модуля ПВХ-систем в стеклообразной переходной области, а также в высокоэластическом состоянии.

## 1. МОДЕЛЬ

Для решения поставленной задачи используем модель полимерного молекулярного клубка, концы которого жестко закреплены [10]. С учетом того, что в аморфных полимерах могут существовать только флуктуационные структурные элементы в виде микроблоков или суперсеток [12], рассмотрим деформационный процесс смещения структурного элемента под действием приложенного напряжения

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{x}{v} \right) \right], \quad (1)$$

где  $\omega$  – частота деформации;  $v$  – скорость ее распространения.

Поскольку аморфный полимер характеризуется упругой ( $\varepsilon_y$ ) и пластической ( $\varepsilon_n$ ) деформацией, уравнение движения имеет вид

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = 0, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность системы;  $\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_n$  [10].

Математическую форму движения структурного элемента макромолекулы представим как [13]

$$A \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + B \frac{\partial r}{\partial t} - C \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} = a\sigma, \quad (3)$$

где  $r = r(x, y, t)$  – смещение элемента;  $A, B, C$  – эффективная масса, демпфирующая сила и сила натяжения на единицу длины структурного элемента соответственно;  $a\sigma$  – сила, действующая на единицу длины структурного элемента за счет внешнего напряжения.

Решение системы уравнений (2) и (3) с учетом граничных условий для  $r(x, y, t) = r(x, L, t)$ , где  $L$  – длина структурного элемента, принимающего участие в деформации системы, ищем в виде

$$\sigma_x = \sigma \exp(-\alpha x), \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения. При этом декремент поглощения волны напряжения равен

$$\Delta_i = \frac{8L\mu[E]}{\pi^3\omega_0^2 Dm} \frac{\psi}{(1-\psi^2)^2 + \psi^2/D^2}, \quad (5)$$

где  $D = \omega_0/d$ ;  $\psi = \omega/\omega_0$ ;  $d = B/A$ ;  $\omega_0$  – резонансная частота

$$\omega_0^2 = \frac{2\mu[E]}{(1-\nu)l^2\rho};$$

$\mu[E]$  – модули сдвига или Юнга;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $m$  – масса структурного элемента;  $i = l, t$  – индекс, указывающий на характер деформации (продольная или сдвиговая).

Частотная зависимость относительного изменения упругого модуля  $\mu[E]$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu[E]}{\mu_0(E)} &= \frac{\mu_0[E_0] - \mu[E]}{\mu_0[E_0]} = \\ &= \frac{4L\mu[E]}{\pi^3 m \omega_0^2} \frac{1 - \psi^2}{(1 - \psi^2)^2 + \psi^2/D^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\mu_0[E_0]$  – соответствующие модули при  $T = T_g - 100$  К [5];  $T_g$  – температура стеклования.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовался пересажженный ПВХ – С-63-59М с молекулярной массой  $1.4 \cdot 10^5$  и  $T_g = 354$  К (производитель ПВХ – НПО “Каустик”, Башкортостан, Российская Федерация). Образцы готовились методом горячего прессования при 403 К в режиме температура – давление при давлении 10 МПа. Наполнители – каолин (К) ТУ5729-011 или бентонит (Б) ТУ2133-010 – вводились в ПВХ путем их

совместного осаждения из общей дисперсной среды. Акустические свойства ПВХ систем исследовались на частотах (20 ÷ 500) Гц и 0.8, 1.8, 2.5 МГц соответственно методом “язычка” [5] и импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины [12]. Плотность композиций  $\rho$  определялась согласно работе [12].

Проведенные расчеты величины  $\omega_0^2$  показали, что для рассмотренных систем при температурах от 290 до 390 К она изменяется в диапазоне от  $2 \cdot 10^{26}$  до  $4 \cdot 10^{20} \text{ с}^{-2}$  при демпфировании  $4 \cdot 10^{-8} \leq D \leq 2 \cdot 10^{-2}$ .

На рис. 1 представлены результаты расчета частотных характеристик декремента для различных значений величины демпфирования. Оказалось, что для исследованных систем  $D \ll 1$  и по мере увеличения величины постоянной затухания наблюдается нелинейное смещение кривых в область более высоких значений приведенной частоты  $\omega/\omega_0$ . При этом для всех систем в случае продольной деформации характер изменения  $\Delta = f(\omega/\omega_0)|_T$  сохраняется, указывая на частотную зависимость приведенной величины декремента, нормированной множителем  $\pi^3 m \omega_0^2 / 8LE$ . Следовательно, должна также наблюдаться частотно-температурная зависимость величин  $L$  и  $\mu[E]$ . В подтверждение этому на рис. 2 представлены частотные зависимости относительного изменения величины модуля Юнга ПВХ-систем, определенные согласно соотношению (6). Как и ранее, нормирующий множитель  $K$  равен  $\pi^3 m \omega_0^2 / (8LE)$ .

На основании представленных результатов следует, что:

- 1) начальная зависимость частотной характеристики декремента линейна вплоть до максимума, который наблюдается при частоте, меньшей, чем резонансная;
- 2) в области резонансной частоты величина декремента изменяется обратно пропорционально первой степени частоты, а затем резко падает (см. рис. 1);
- 3) резонансная частота колебаний структурного элемента зависит только от микро- и макро-свойств системы;
- 4) по мере повышения температуры величина относительного изменения модуля Юнга системы нелинейно возрастает;
- 5) при увеличении частоты действия внешнего механического поля относительное изменение модуля уменьшается (см. рис. 2);

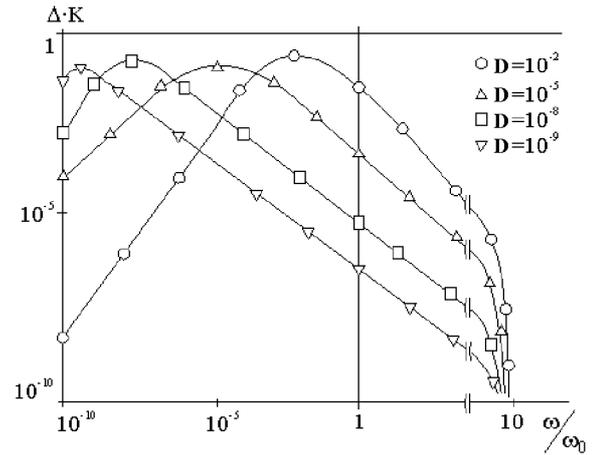


Рис. 1. Частотные характеристики декремента ПВХ для различных значений постоянной затухания в диапазоне температур от 290 до 390 К

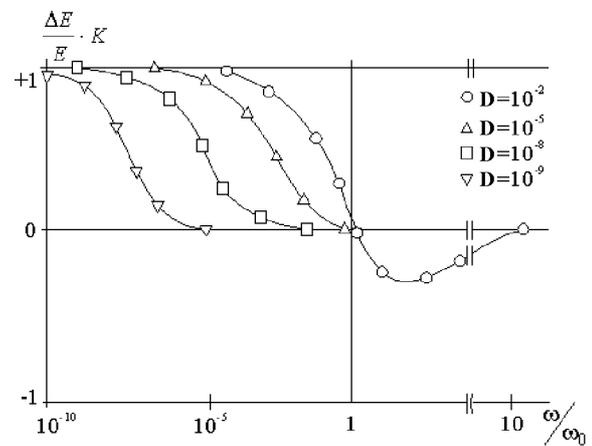


Рис. 2. Частотные зависимости относительного изменения модуля Юнга ПВХ для различных значений величины демпфирования в диапазоне температур от 290 до 390 К

- 6) для ПВХ-систем максимальная величина диссипации энергии механических колебаний при  $D \ll 1$  составляет величину порядка  $\omega_0^2/d$ , зависящую от демпфирования.

Для проведения сравнительного анализа сделанных выводов с данными эксперимента в таблице представлены частотные и температурные зависимости акустических свойств ПВХ-систем. Результаты показывают, что в области звуковых и ультразвуковых колебаний по мере возрастания частоты деформирования композита от 20 Гц до 2.5 МГц наблюдается увеличение модуля упругости материала. В то же время, на низких частотах происходит возрастание величины поглоще-

Таблица. Частотная и температурная зависимость вязкоупругих свойств ПВХ-систем

Тип композиции	Частота, Гц	$E \cdot 10^9, \text{Н/м}^2$	$\text{tg } \delta \cdot 10^{-2}$	T, К
ПВХ	$8 \cdot 10^5$	9.2	0.4	290
	...	8.6	0.4	320
	...	7.7	0.4	340
	...	6.8	0.8	360
	...	5.9	7.2	370
	...	4.3	10.1	380
	...	2.4	0.1	390
ПВХ+8%Б	140	1.7	4.5	290
	135	1.5	4.2	320
	129	1.3	4.3	340
	120	0.8	10.2	360
	114	0.4	42.4	370
ПВХ+12%К	$2.5 \cdot 10^6$	11.1	0.5	290
	$1.8 \cdot 10^6$	11.1	0.6	...
	$0.8 \cdot 10^6$	10.8	0.8	...
	$2.5 \cdot 10^6$	11.1	0.6	320
	$1.8 \cdot 10^6$	10.9	0.8	...
	$0.8 \cdot 10^6$	10.8	1.2	...
	$2.5 \cdot 10^6$	10.8	1.0	350
	$1.8 \cdot 10^6$	10.7	1.3	...
	$0.8 \cdot 10^6$	10.5	1.7	...
	$2.5 \cdot 10^6$	10.6	6.6	370
	$1.8 \cdot 10^6$	10.3	6.2	...
	$0.8 \cdot 10^6$	9.6	6.1	...

ния энергии с последующим его линейным уменьшением в ультразвуковом диапазоне. Такой характер частотно-температурной зависимости вязкоупругих свойств подтверждает сделанные ранее выводы и объясняется наличием различных релаксирующих структурных элементов полимера [14]. Так, если в качестве модели [8] макромолекулу ПВХ представить в виде одномерного кристаллоподобного “жемчужного ожерелья”, то, следуя Дебаю [1], длина волнового вектора будет  $1.6 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ . Это соответствует минимальной длине волны  $3.9 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , что соизмеримо с размером мономерного звена  $(-\text{CH}_2\text{CHCl}-)_n$  ПВХ. Следовательно, в ПВХ не могут распространяться волны с длинами меньше  $7.8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , что эквивалентно дебаевской частоте  $\omega_D = 2.4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , близкой к спектру регулярной синдиотактической цепи ( $1.8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ).

## ВЫВОДЫ

Локальному (при  $T < T_g$ ) и сегментальному (при  $T \geq T_g$ ) движению структурных элементов аморф-

ных полимеров и ГПС на их основе препятствует демпфирующая сила. Это проявляется в том, что компонента смещения не совпадает по фазе с приложенным напряжением и возникает декремент, а также изменение величины модуля композита. Такие потери энергии имеют резонансный характер и зависят от частоты механических колебаний, действующих на композит.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (код проекта 0106U000490).

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. – М.: Физматлит., 2005. – 237 с.
3. Исакович М. А. Манделъштам и распространение звука в микронеоднородных средах // УФН. – 1979. – 129, N 3. – С. 531–540.

4. *Chang C. S.* Wave propagation in granular rod using high-gradient theory // *J. Eng. Mech. ASCE.*– 1997.– N 1.– P. 52–55.
5. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров.– М.: ИЛ, 1963.– 535 с.
6. *Малкин А. Я.* Применения непрерывного релаксационного спектра при описании вязкоупругих свойств полимеров // *Высокомолек. соед., А.*– 2006.– 48, N 1.– С. 49–56.
7. *Гросберг Л. Ю., Хохлов А. Р.* О нерешенных проблемах статистической физики полимеров.– М.: Наука, 1989.– 319 с.
8. *Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С.* Молекулярная кибернетика.– Львов: Свит, 1990.– 166 с.
9. *Клепко В. В., Колупаев Б. Б., Куницкий Ю. А., Леонов Д. С.* Подвижность элементов структуры аморфных полимерных систем под действием ультразвукового поля // *Наносист., наноматер., нанотехнол.*– 2008.– 6, N 2.– С. 1001–1011.
10. *Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П.* Основы молекулярной акустики.– М.: Наука, 1964.– 514 с.
11. *Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гудкевич А. Д., Пилин Г. А.* Поливинилхлорид.– М.: Химия, 1992.– 288 с.
12. *Колупаев Б. С.* Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем.– Львов: Вища школа, 1980.– 203 с.
13. *Клепко В. В., Колупаев Б. Б., Лебедев Е. В.* Релаксационные процессы в ПВХ-системах, связанные с локальной и сегментной диффузией молекул // *Фіз. конденс. високомолек. сист.*– 2007.– N 12.– С. 9–13.
14. *Хохлов А. Р.* Структура и свойства твердых полимеров // *Высокомолек. соед., А.*– 2009.– 51, N 1.– С. 37–65.